

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 26 994 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 26 994.6
㉑ Anmeldetag: 14. 8. 92
㉒ Offenlegungstag: 17. 2. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 08 F 2/48
C 08 F 20/30
C 09 K 19/38
B 05 D 5/00
B 05 D 7/14
// C 08 F 2/50,30/08,
G 03 F 7/027

DE 42 26 994 A 1

㉔ Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

㉕ Erfinder:
Strohmer, Franz, Dipl.-Chem. Dr., 8600 Bamberg, DE;
Ahne, Hellmut, Dipl.-Chem. Dr., 8551 Röttenbach,
DE; Birkle, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 8552
Höchstadt, DE; Hammerschmidt, Albert, Dipl.-Chem.
Dr., 8520 Erlangen, DE; Geibel, Kurt, Prof. Dr., 8521
Heßdorf, DE

㉖ **Anisotrope Polymere**

- ㉗ Anisotrope Polymere mit hoher thermischer Leitfähigkeit werden durch In-situ-Vernetzung mesogener Monomere der Struktur G-A-M-A-G im flüssigkristallinen Phasenzustand erhalten, wobei folgendes gilt:
- G ist eine oligomerisierbare oder polymerisierbare Gruppe,
 - A ist ein Abstandhalter und
 - M ist eine mesogene Brückengruppe, die im allgemeinen wenigstens einen Substituenten aufweist.

DE 42 26 994 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft anisotrope Polymere sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Die Entwicklung in der Mikroelektronik stellt immer höhere Anforderungen an die Leistungsfähigkeit von elektrischen Bauteilen. Einerseits werden nämlich integrierte Schaltungen, wie Prozessoren und Speicherbausteine, durch fortschreitende Miniaturisierung kleiner konzipiert, um kurze Signalwege zu erreichen, und andererseits soll durch Erhöhung der Taktfrequenzen derartiger Bausteine die Schaltgeschwindigkeit und Rechenkapazität erhöht werden. Sowohl aus der Miniaturisierung als auch aus der Steigerung der Taktfrequenzen ergeben sich aber neue Forderungen an die für den Bau von integrierten Schaltungen verwendeten Materialien. Neben dem immer höher werdenden Auflösungsvermögen der zum Strukturieren der Schaltkreise benötigten Photoresistsysteme sind Isolierschichten mit niedriger Dielektrizitätskonstante erforderlich. Ein weiterer wesentlicher Punkt ist darin zu sehen, daß elektrisch isolierende, aber thermisch gut leitfähige Materialien benötigt werden, um bei steigender Leistungsdichte der Bauteile die beim Betrieb entstehende Wärme abzuführen.

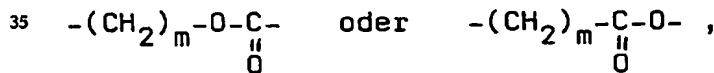
Die derzeit eingesetzten Kunststoffe, beispielsweise Polyimide, zeichnen sich durch gute elektrische Isolationseigenschaften aus, sie zählen aber — wegen der geringen thermischen Leitfähigkeit — eher zu den Wärmeisolatoren. Thermisch leitfähige Polymerschichten werden bislang durch Zumischen thermisch leitfähiger Partikel, wie Ruß, Diamant und Aluminiumgrieß, zu den Polymeren erhalten. Eine derartige Vorgehensweise ist aber aufwendig und — wegen der Partikelkonglomeration — insbesondere für dünne Schichten nicht geeignet. Füllstoffe der genannten Art können auch die dielektrischen und Isoliereigenschaften der Schichten negativ beeinflussen, und außerdem kann die thermische Leitfähigkeit durch Erhöhung des Füllstoffanteils — wegen der damit verbundenen Beeinträchtigung der Verarbeitbarkeit — nicht beliebig gesteigert werden. Für Anwendungen in der Mikroelektronik werden ferner gut lösliche, homogene Polymere benötigt, die darüber hinaus photolithographisch strukturierbar sein sollen. Derartige Polymere sind bislang aber nicht verfügbar.

Aufgabe der Erfindung ist es, wärmebeständige, thermisch leitfähige und planarisierende Polymere mit Isolierstoffeigenschaften für Anwendungen in der Elektronik und Mikroelektronik, insbesondere für die Mehrlagenverschaltung, bereitzustellen, die eine zu starke Erwärmung elektronischer Bauteile verhindern, wodurch die damit verbundene Einschränkung der Langzeitstabilität vermieden wird.

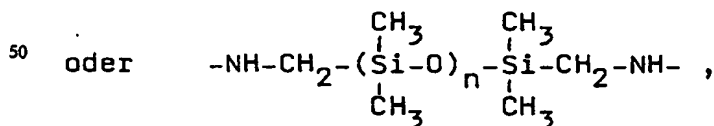
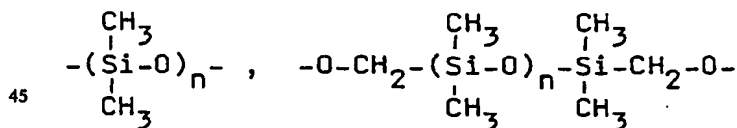
Dies wird erfindungsgemäß durch anisotrope Polymere erreicht, die durch In-situ-Vernetzung mesogener Monomere der Struktur G—A—M—A—G im flüssigkristallinen Phasenzustand erhalten werden, wobei folgendes gilt:

G = Vinyl, Allyl, Acryl, Methacryl oder Epoxy;

A = $-(CH_2)_m-$, $-(CH_2)_m-O-$, $-(CH_2-CH_2-O)_n-$,



wobei die Wasserstoffatome jeweils ganz oder teilweise durch Fluor oder Chlor ersetzt sein können, und



mit $m = 1$ bis 16 und $n = 1$ bis 10;



20



30



40

45

50

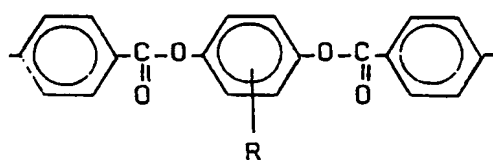
55

65

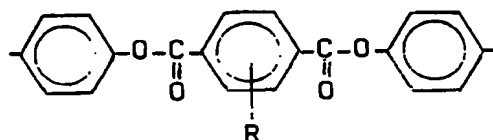
große Flächen, und zwar bis zu 75 cm² und darüber, ohne Domänengrenzen orientiert werden können; die Orientierung erfolgt dabei homogen (die mesogenen Einheiten liegen parallel zur Substratoberfläche, in einer Vorzugsrichtung orientiert) oder homöotrop (die mesogenen Einheiten stehen senkrecht zur Substratoberfläche, in Richtung der Flächennormalen orientiert). Die erhöhte thermische Leitfähigkeit zeigt sich in der jeweiligen Orientierungsrichtung der Flüssigkristalle.

Bei beiden der genannten Herstellungsmöglichkeiten ist von Vorteil, daß zur Orientierung der Flüssigkristalle keine externen elektrischen oder magnetischen Felder benötigt werden. Vielmehr ist eine Oberflächenbehandlung des Substrats, wie Anreiben der Oberfläche in einer bestimmten Vorzugsrichtung oder Behandeln mit einer hochverdünnten Lecithinlösung, ausreichend, um die erforderliche Orientierung zu erreichen. Falls gewünscht, ist eine Orientierung mit elektrischen oder magnetischen Feldern aber durchaus möglich. Von Vorteil ist ferner, daß die flüssigkristallinen Monomere nach der Erfindung — aufgrund einer niedrigen Viskosität — die Fähigkeit besitzen, im flüssigkristallinen Zustand topographische Strukturen nahezu vollständig zu planarisieren.

Zur Herstellung von laminierten Teilen, die örtlich unterschiedliche optische Eigenschaften aufweisen, wie optische und elektrooptische Komponenten, insbesondere optische Filter usw., sind aus der US-Patentschrift 4 983 479 polymerisierbare flüssigkristalline Monomere der Struktur PBNQ bekannt; P ist dabei eine polymerisierbare Gruppe, B eine Brückengruppe, N eine nematische oder smektische flüssigkristalline Gruppe und Q eine PB-Gruppe oder ein Substituent bestimmter Struktur. Die Gruppe N kann unter anderem folgende Struktur aufweisen:



oder



wobei R ein Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist; alle anderen beschriebenen mesogenen Gruppen sind unsubstituiert.

Die bekannten flüssigkristallinen Monomere (mit unsubstituierten oder einfach alkylsubstituierten mesogenen Gruppen) können zwar prinzipiell zur Herstellung von Schichten dienen, die — nach geeigneter Präparation — auf kleinen Flächen, nämlich 1 bis 2 cm², in Orientierungsrichtung eine erhöhte thermische Leitfähigkeit zeigen, für eine Anwendung im technischen Maßstab, wie dies bei den Monomeren entsprechend der Erfindung der Fall ist, sind sie aber nicht geeignet, und zwar aus verschiedenen Gründen. Zum einen ist die Löslichkeit dieser Verbindungen in organischen Lösungsmitteln nicht ausreichend, um bei Raumtemperatur Lösungen herzustellen, die eine für Lackbeschleuderverfahren erforderliche hohe Konzentration aufweisen. Zum anderen liegen die flüssigkristallinen Phasenbereiche der bekannten Verbindungen bei zu hohen Temperaturen, so daß bei der Orientierung der Flüssigkristalle im Existenzgebiet der flüssigkristallinen Phase eine vorzeitige thermische Polymerisation stattfindet, die eine von Domänengrenzen freie großflächige Präparation nicht erlaubt. Schließlich wird durch die erforderlichen hohen Temperaturen während der Orientierung und der Belichtung die Verarbeitung so erschwert, daß sie nach den derzeit üblichen in der Industrie verwendeten Methoden technisch nicht möglich ist.

Im Gegensatz dazu weisen die Monomere nach der Erfindung, bei denen die mesogene Gruppe im allgemeinen wenigstens einen Substituenten trägt, nematisch oder smektisch flüssigkristalline Phasen mit einem Temperaturbereich deutlich unter 100°C auf. Die Verarbeitungstemperatur liegt normalerweise im oberen Drittel des flüssigkristallinen Phasenbereiches, weil dort die Viskosität der Phase — und damit die Beweglichkeit der mesogenen Einheiten — am höchsten ist und deshalb der vollständig orientierte Zustand am schnellsten erreicht wird. Außerdem sind dabei externe elektrische oder magnetische Felder zum Orientieren nicht erforderlich. Ferner ermöglicht die niedrige Viskosität eine nahezu vollständige Planarisierung von auf dem Substrat befindlichen Strukturen.

Aufgrund der Substituenten (an der mesogenen Gruppe) sind die Monomere nach der Erfindung sehr gut in solchen Lösungsmitteln löslich, wie sie zum Herstellen von Lacklösungen dienen, die zum Aufschleudern verwendet werden; derartige Lösungsmittel sind beispielsweise N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylacetamid und γ -Butyrolacton. Aus diesem Grunde lassen sich — im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten Verbindungen — bei Raumtemperatur genügend konzentrierte Lösungen für ein Spin-coating-Verfahren zubereiten.

Die niedrigen Verarbeitungstemperaturen der erfindungsgemäßen Monomere ermöglichen eine neue Art beim Orientieren der Flüssigkristalle aus lösungsmittelhaltigen Lackschichten. Hierbei wird nach dem Aufschleudern der monomerhaltigen Lacklösung auf ein oberflächenbehandeltes Substrat, wie in eine Vorzugsrichtung poliertes Silicium oder Polyimid oder wie entsprechend behandelter Quarz, bei waagrecht Lagerung in

einem Umluftofen bereits bei der Temperatur, bei der die Orientierung der Flüssigkristalle in der flüssigkristallinen Phase erfolgen soll, mit dem Entfernen des Lösungsmittels begonnen. Dazu wird der Umluftofen auf diese Temperatur vorgeheizt und das beschichtete Substrat etwa 5 min ohne Umluft getrocknet, um Turbulenzen in der "nassen" Schicht zu vermeiden. Anschließend wird bei derselben Temperatur ca. 30 min mit Umluft weitergetrocknet.

Durch diese spezielle Vorgehensweise bei der Trocknung wird erreicht, daß die flüssigkristalline Phase direkt im orientierten Zustand entsteht, und nicht erst durch weiteres Aufschmelzen oder Abkühlen in einem zweiten Schritt gebildet werden muß. Dadurch sind großflächige Präparationen ohne Domänengrenzen möglich. Bei Verfahren, bei denen die flüssigkristalline Phase durch Aufschmelzen der Kristalle erzeugt wird, zeigt sich dagegen oft ein sogenannter Memory-Effekt, d. h. in der Flüssigkristallschicht entstehen Domänengrenzen, und zwar bevorzugt dort, wo sich vorher — im kristallinen Zustand — Kristallgrenzen befunden haben. Im Gegensatz dazu ist es beim erfindungsgemäßen Verfahren möglich, schon im Endstadium des Trocknens, wenn sich die ersten flüssigkristallinen Effekte zeigen, mit dem Orientieren zu beginnen und somit den störenden Effekt von Kristallgrenzen auszuschließen. Außerdem ermöglichen die niedrigen Verarbeitungstemperaturen eine Orientierung, bei der nicht die Gefahr besteht, daß thermisch initiierte Oligomerisierungsreaktionen erfolgen, die — aufgrund eines veränderten Phasenverhaltens — den Orientierungsprozeß stören.

Die Monomere werden vorzugsweise in Lösung auf das Substrat aufgebracht, sie können aber auch in geschmolzener Form appliziert, d. h. auf das Substrat aufgeschmolzen werden. Als Lösungsmittel dienen polare Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon und γ -Butyrolacton; in derartigen Lösungsmitteln sind die Monomere bis zu einem Masseanteil von 50% gut löslich. Vorteilhaft werden Lösungen mit einem Gehalt von 30 bis 50% eingesetzt. Die Lösungen können durch Schleudern, Gießen oder Sprühen auf das Substrat aufgebracht werden, anschließend wird das Lösungsmittel entfernt. Dies erfolgt beispielsweise in einem Umluftofen bei Temperaturen von 70 bis 100°C im Zeitraum von 30 bis 60 min.

Das Substrat, auf welches das Monomer aufgebracht wird, weist eine Orientierungsfläche auf, die organischer oder anorganischer Natur sein kann. Für eine Orientierung parallel zur Oberfläche dienen dabei insbesondere Schichten aus Polyimid; derartige Schichten werden einer Orientierungsbehandlung unterworfen, wozu sie beispielsweise poliert werden. Für eine Orientierung senkrecht zur Oberfläche werden insbesondere halogenierte Alkylsilane oder Lecithin eingesetzt. Die Orientierung der Monomere erfolgt im flüssigkristallinen Phasenbereich.

Zur Fixierung wird die Schicht aus den ausgerichteten Monomeren im flüssigkristallinen Temperaturbereich bestrahlt, vorzugsweise in der nematischen Phase. Die Bestrahlung selbst erfolgt mit aktinischem Licht, vorzugsweise UV-Licht, oder mittels eines Elektronen-, Laser- oder Ionenstrahls, vorteilhaft unter Schutzgasatmosphäre. Zur Erhöhung der Fixierungsgeschwindigkeit kann, wenn eine Lösung verwendet wird, dieser ein photoaktiver Zusatz zugegeben werden, der als Photoinitiator und/oder Sensibilisator wirkt; ein derartiger Zusatz ist beispielsweise 1,2-Diphenyl-1-oxo-2,2-dimethoxyethan. Der Anteil des photoaktiven Zusatzes beträgt im allgemeinen 0,1 bis 5 Masse-%.

Die dünnen Schichten aus anisotropen Polymeren nach der Erfindung können, wie bereits erwähnt, strukturiert werden. Dies wird beispielsweise dadurch erreicht, daß bei der Fixierung, d. h. bei der Vernetzung der Monomere, die Bestrahlung durch eine Negativvorlage erfolgt. Die unbelichteten Bereiche werden dann mit geeigneten Entwicklern herausgelöst, vorzugsweise mit organischen Lösungsmitteln, wie N-Methylpyrrolidon.

Anhand von Ausführungsbeispielen soll die Erfindung noch näher erläutert werden (MT = Masseteile).

Beispiel 1

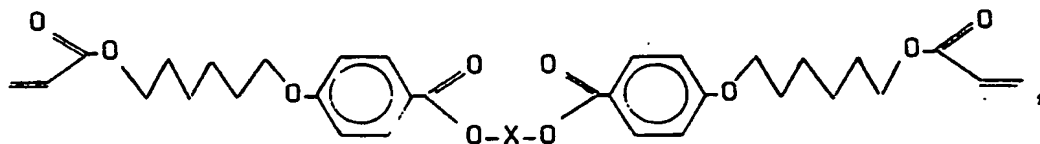
Herstellung von mesogenen Monomeren, wie 2-Acetyl-1,4-phenylen-[4-[6-(acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoat]

24,6 MT 4-Hydroxybenzoesäure, 1,0 MT Natriumjodid und 15,5 MT Natriumhydroxid werden in einem Gemisch aus 50 MT Wasser und 200 MT Ethanol gelöst, dann wird zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung werden unter Rühren 19,1 MT 6-Chlorhexanol getropft, wobei eine klare Lösung entsteht, die 24 h unter Rückfluß erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird die Reaktionslösung in 1 l Wasser gegossen, und dann wird mit verdünnter Salzsäure 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure ausgefällt; das Rohprodukt wird zur Reinigung aus 200 MT Ethanol umkristallisiert.

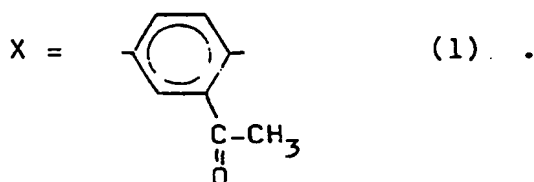
23,8 MT 4-(6-Hydroxy-hexyloxy)-benzoesäure werden zusammen mit 13,9 MT N,N-Dimethylanilin in 230 MT 1,4-Dioxan gelöst, dann wird unter Rühren auf 60°C erhitzt. Danach werden zur Lösung — unter Ausschluß von Feuchtigkeit — innerhalb von 30 min 10,4 MT Acryloylchlorid zugetropft, und dann wird 2 h bei 60°C gerührt. Nach dem Verdünnen mit 1 l Wasser fällt 4-[6-(Acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure aus; das Rohprodukt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zweimal aus 400 MT Isopropanol umkristallisiert.

23,4 MT 4-[6-(Acryloyloxy)-hexyloxy]-benzoesäure werden in 200 MT 1,2-Dimethoxyethan gelöst und bei -30°C unter Rühren zunächst mit 16,2 MT Triethylamin und nachfolgend mit 9,2 MT Methansulfochlorid versetzt. Es wird noch 1 h bei dieser Temperatur gerührt, dann werden 1,0 MT 4-(N,N-Dimethylamino)-pyridin und 0,04 Moläquivalent eines Hydrochinonderivates zugegeben, im vorliegenden Fall 2,5-Dihydroxyacetophenon. Die Lösung wird anschließend auf 5°C erwärmt und 3 h bei dieser Temperatur belassen, dann wird auf 1 l Wasser gegossen. Die sich dabei abscheidende organische Phase wird abgetrennt, zunächst dreimal mit 100 MT wäßriger Sodalösung und nachfolgend je dreimal mit 100 MT verdünnter Salzsäure und 100 MT destilliertem Wasser gewaschen. Dann wird über Calciumchlorid getrocknet und anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Zur weiteren Reinigung kann noch umkristallisiert werden.

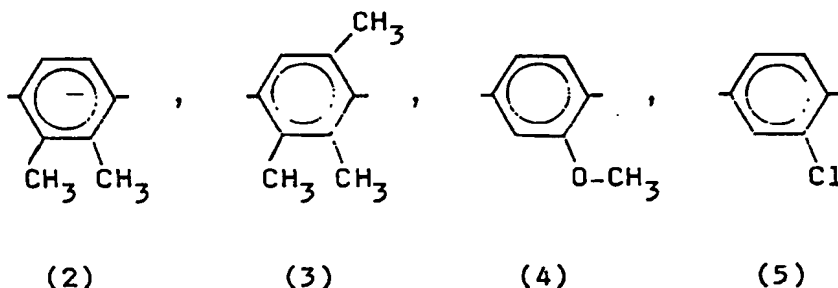
Das erhaltene Monomer weist folgende Struktur auf:



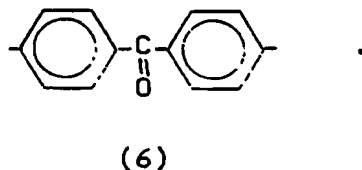
mit



In gleicher Weise werden Monomere hergestellt, bei denen X beispielsweise folgende Bedeutung hat:



und



Diese Monomere zeigen folgendes Phasenverhalten beim Aufheizen (Heizrate: 5 K/min) bzw. beim Abkühlen:

- (1) C - 59,7 - N - 83,6 - I
 (2) C - 94,9 - N - 133,7 - I
 (3) C - 102,2 - I
 Kühlen: I - 87,5 - N - 78,2 - C (monotrop)
 (4) C - 66,0 - N - 79,8 - I
 (5) C - 99,7 - N - 109,3 - I
 (6) C - 90,3 - I
 Kühlen: I - 81,7 - N - 74,2 - C (monotrop).

Im Gegensatz dazu zeigt ein in entsprechender Weise — unter Verwendung von Hydrochinon — hergestelltes Monomer nach dem Stand der Technik (siehe dazu auch EP-OS 0 260 756), d. h. eine unsubstituierte Verbindung, folgendes Phasenverhalten:

Aufheizen: C - 108 - N - 155 - I
 Kühlen: I - 155 - N - 88 - Sc - 75 - C;
 durch Unterkühlung kann eine metastabile kristalline Phase zwischen 65 und 75°C erhalten werden, die bei erneuter Erwärmung bei 90°C schmilzt.

Beispiel 2

Herstellung von anisotropen Polymeren

Mit einer Polyimidschicht versehene 3"-Siliconwafer werden einer Orientierungsbehandlung unterworfen, beispielsweise in geeigneter Weise poliert. Auf die derart behandelte Oberfläche wird eine Lösung von 3 MT des nach Beispiel 1 hergestellten Monomers (1) in 7 MT N-Methylpyrrolidon, die 0,05 MT 1,2-Diphenyl-1-oxo-2,2-dimethoxyethan enthält, aufgeschleudert. Bei einer Schleuderzeit von 5 s ergeben sich folgende Schichtdicken (gemessen an der fixierten Schicht): 5,0 µm bei 500 min⁻¹ bzw. 4,2 µm bei 700 min⁻¹. Unmittelbar nach dem Aufschleudern werden die belackten Proben 5 min in einem auf 80°C vorgeheizten Umluftofen bei waagrechtlicher Lagerung vorgetrocknet. Danach wird ca. 35 min unter Umluft bei 75°C getrocknet und gleichzeitig orientiert.

Die eine orientierte Flüssigkristallschicht aufweisenden Substrate werden in einer Stickstoffatmosphäre auf 75°C erhitzt und 5 min bei dieser Temperatur belassen. Danach wird — bei 75°C unter Schutzgas — mit einer UV-A-Quecksilberhochdrucklampe 18 min belichtet (Lampenleistung: 18,5 mW/cm², bei 365 nm und einem Abstand zwischen Lampe und Substrat von 60 cm). Die belichteten Schichten zeigen unter dem Polmikroskop eine starke Anisotropie mit einer Ausrichtung der Moleküle in der Polierrichtung, d. h. in der Orientierungsrichtung der Substrate; die Mesogene liegen annähernd parallel zur Oberfläche der Substrate. Die thermische Leitfähigkeit der vernetzten Proben beträgt 3 bis 5 W/K · m in der Orientierungsrichtung des Polymers.

Wird bei der Belichtung eine Negativvorlage verwendet, dann können die Schichten auch strukturiert werden. Dies erfolgt in der Weise, daß die unbelichteten Bereiche der Schichten mit geeigneten Entwicklern herausgelöst werden, vorzugsweise mit organischen Lösungsmitteln, wie N-Methylpyrrolidon.

Beispiel 3

Herstellung von anisotropen Polymeren

Mit einer 1-%igen alkoholischen Lecithinlösung oberflächenbehandelte, vollständig trockene Substrate werden auf eine Temperatur erhitzt, die ca. 5°C über dem Klärpunkt des verwendeten flüssigkristallinen Monomers liegt, im Falle der Verbindung (1) beispielsweise auf 90°C. In die Mitte des heißen Substrats wird das Monomer als Festsubstanz aufgegeben. Wenn die Festsubstanz geschmolzen ist, wird eine Quarzplatte, die in entsprechender Weise oberflächenbehandelt ist wie das Substrat, aufgelegt und gleichmäßig angepreßt; zum Einstellen einer definierten Schichtdicke dienen Abstandhalter zwischen Substrat und Quarzplatte. Unmittelbar nach dem Aufbringen der Quarzplatte wird das Präparat in einen auf 75°C geheizten Umluftofen gelegt und dort — zur Vervollständigung der Ausrichtung der Flüssigkristalle — etwa 30 min belassen. Anschließend erfolgt die Belichtung, die in entsprechender Weise durchgeführt wird wie in Beispiel 2.

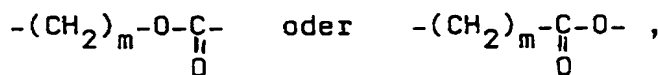
Nach dem Entfernen der Quarzplatte erhält man eine hochvernetzte anisotrope Polymerschicht, deren Mesogene nahezu vollständig senkrecht zur Substratoberfläche orientiert sind. Die thermische Leitfähigkeit der vernetzten Polymere entspricht derjenigen der Polymere nach Beispiel 2.

Patentansprüche

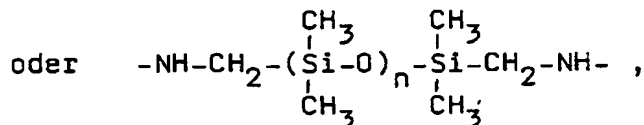
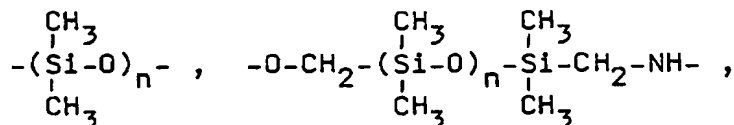
1. Anisotrope Polymere, erhalten durch In-situ-Vernetzung mesogener Monomere der Struktur G—A—M—A—G im flüssigkristallinen Phasenzustand, wobei folgendes gilt:

G = Vinyl, Allyl, Acryl, Methacryl oder Epoxy;

A = —(CH₂)_m—, —(CH₂)_m—O—, —(CH₂—CH₂—O)_n—,



wobei die Wasserstoffatome jeweils ganz oder teilweise durch Fluor oder Chlor ersetzt sein können, und



mit m = 1 bis 16 und n = 1 bis 10;



20



30



40

45

15

50

50

55

55